

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-520391

(P2003-520391A)

(43) 公表日 平成15年7月2日(2003.7.2)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターミナル* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------|
| H 0 5 B 33/14 | | H 0 5 B 33/14 | B 3 K 0 0 7 |
| C 0 9 K 11/06 | 6 4 5 | C 0 9 K 11/06 | 6 4 5 |
| | 6 6 0 | | 6 6 0 |
| | 6 9 0 | | 6 9 0 |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2001-512642(P2001-512642)
 (86) (22) 出願日 平成12年7月20日(2000.7.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年1月21日(2002.1.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US 00/19738
 (87) 国際公開番号 WO 01/008230
 (87) 国際公開日 平成13年2月1日(2001.2.1)
 (31) 優先権主張番号 09/358, 731
 (32) 優先日 平成11年7月21日(1999.7.21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

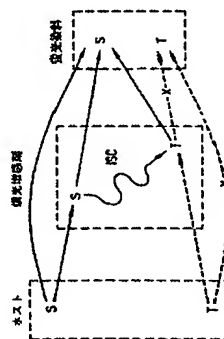
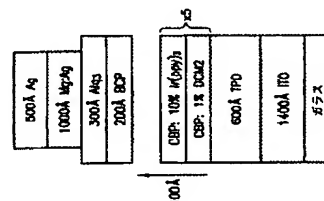
(71) 出願人 ザ、トラスティーズ オブ プリンストン
 ユニバーシティ
 アメリカ合衆国ニュージャージー州、プリ
 ンストン、ビー、オー、ボックス、36
 (71) 出願人 ザ ユニバーシティ オブ サザン カリ
 フォルニア
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロサン
 ゼルス、 サウス ホープ ストリート
 3716、スウィート 313
 (72) 発明者 フォーレスト、スティーブン、アール
 アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリ
 ンストン、ハント ドライブ 148
 (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子で励起子を効果的に利用するための項間交差剤

(57) 【要約】

発光層が蛍光又は燐光発光分子を含有するホスト材料を
 含む有機発光素子が記載されており、その分子はヘテロ
 構造を通じて電圧が印加された時、ルミネッセンスを生
 ずるように適合され、発光分子の発光スペクトルに一致
 した光学的吸収スペクトルの項間交差分子が発光効率を
 増大している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層を有し、ルミネセンス発生のためのヘテロ構造を有する有機発光素子において、

前記発光層が、ホスト材料と、そのホスト材料中にドーパントとして存在する発光分子との組合せからなり、

前記ヘテロ構造を通じて電圧が印加された時にルミネセンスを生ずるように前記発光分子が適合され、

前記ヘテロ構造が項間交差分子を含有し、発光効率が前記項間交差分子の使用により増大している、
有機発光素子。

【請求項2】 項間交差分子の発光スペクトルが、発光分子の吸収スペクトルに実質的に重なり合っている、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】 発光層を有し、ルミネセンス発生のためのヘテロ構造を有する有機発光素子において、

前記発光層が、伝導性ホスト材料と、そのホスト材料中のドーパントとして存在する蛍光発光分子との組合せからなり、

前記ヘテロ構造を通じて電圧が印加された時にルミネセンスを生ずるように前記発光分子が適合され、そして

前記ヘテロ構造が項間交差分子を含み、その分子が、前記発光分子の吸収スペクトルと実質的に重なり合う発光スペクトルを有する効果的燐光体である、有機発光素子。

【請求項4】 項間交差分子が、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ である、請求項3に記載の発光層。

【請求項5】 蛍光発光分子が、DCM2である、請求項3に記載の素子。

【請求項6】 発光分子が燐光を発する、請求項1に記載の素子。

【請求項7】 発光分子が燐光を発する、請求項2に記載の素子。

【請求項8】 発光分子がPtOEPである、請求項6に記載の素子。

【請求項9】 項間交差剤を含む薄層が存在し、前記薄層がホール伝達層と電子伝達層との間に配置されている、請求項1に記載の素子。

【請求項10】 発光分子が燐光を発し、項間交差剤を含有する薄層が、一重項状態からの発光を阻止する、請求項2に記載の素子。

【請求項11】 発光分子が燐光を発し、項間交差剤を含有する薄層が、三重項発光を増大する、請求項2に記載の素子。

【請求項12】 ルミネセンス発生のためのヘテロ構造を有する有機発光素子において、

ホスト材料及びそのホスト材料中にドーパントとして存在する発光分子からなり、電圧が前記ヘテロ構造を通じて印加された時にルミネセンスを生ずるように適合された発光層、

ホール伝達層、

電子伝達層、及び

項間交差剤で、該項間交差剤の発光スペクトルと、前記発光分子の吸収スペクトルとの間に実質的なスペクトルの重なり合いが存在している項間交差剤、を有する有機発光素子。

【請求項13】 発光効率が、発光分子を有するが、項間交差剤は含まない素子と比較して増大している、請求項12に記載の素子。

【請求項14】 励起子堰層を有する、請求項12に記載の素子。

【請求項15】 励起子堰層が、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルー1,10-フェナントロリンを含む、請求項14に記載の素子。

【請求項16】 発光分子が蛍光を発し、項間交差剤が、周期表の第3列の金属を含有する有機金属化合物である、請求項12に記載の素子。

【請求項17】 発光分子が燐光を発する、請求項12に記載の素子。

【請求項18】 発光分子が燐光を発し、項間交差剤が一重項からの発光を阻止する、請求項12に記載の素子。

【請求項19】 大画面表示器、乗り物、コンピューター、テレビ、プリンター、大面積壁、劇場又はスタジアムのスクリーン、掲示板及び標識からなる群からの一つに使用される、請求項1に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

I. (技術分野)

本発明は、エミッタとして機能する有機化合物を含有する発光層、及び前記発光効率を高める働きをする、別の項間交差(intersystem crossing) (ISC) 物質(entity)を含有する有機発光素子 (OLED) に関する。

【0002】

II. (背景技術)

II. A. 一般的背景

有機発光素子 (OLED) は幾つかの有機層からなり、それらの層の一つが、素子を通じて電圧を印加することによりエレクトロルミネセンスを生じさせることができる有機材料から構成されている。C. W. タング(Tang)その他、Appl. Phys. Lett., 51, 913, (1987)。或るOLEDは、LCD系フルカラー平面パネルディスプレイを与える実地的な代替技術として用いるのに十分な輝度、色範囲、及び作動寿命を有することが示されてきた〔S. R. フォレスト(Forrest)、P. E. バローズ(Burrows)、及びM. E. トンプソン(Thompson)、Laser Focus World, Feb. (1995)〕。そのような素子で用いられている有機薄膜の多くは可視スペクトル領域で透明なので、それらは、赤 (R)、緑 (G)、及び青 (B) の発光OLEDを、垂直に積層した幾何学的形状に配置し、簡単な製造方法、小さなR-G-Bピクセルサイズ、及び大きな充填率(fill factor)を与える全く新しい型のディスプレイピクセルを実現することができる。国際特許出願No. PCT/US95/15790。

【0003】

高解像度を有し、独立にアドレス可能な積層R-G-Bピクセルの実現へ向けて有意義な一步を踏み出した透明OLED (TOLED) が、国際特許出願No. PCT/US97/02681に報告されており、そのTOLEDは、素子のスイッチを切った時に71%より大きな透明度を有し、装置のスイッチを入れた時に大きな効率(1%に近い量子効率)で素子の上及び下の両方の面から光を発する。そのTOLEDはホール注入電極として透明インジウムスズ酸化物 (I

TO) を使用し、電子注入のために Mg-Ag-ITO 電極層を用いている。Mg-Ag-ITO 層の ITO 側が、TOLED の上に積層された第二の別の着色発光 OLED のためのホール注入接点として用いられているものが記載されている。その積層 OLED (SOLELED) 中の各層は、独立にアドレスすることができ、それ自身の特性色を発光する。この着色発光は隣接して積層された透明で独立にアドレス可能な有機層 (単数又は複数)、透明接点、及びガラス基体を通じて伝達され、それにより赤及び青色発光層の相対的出力を変えることにより生ずることができるどのような色でも発光することが可能となる。

【0004】

PCT/US95/15790 出願には、色調節可能なディスプレイ装置において外部電源により強度及び色の両方を独立に変化させ、調節することができる集積 SOLELED が開示されている。このように、PCT/US95/15790 出願は、小型のピクセルによって可能にされた高い解像度を与える集積フルカラーピクセルを達成する原理を例示している。更に、従来の方法と比較して比較的低いコストの製造技術を、そのような装置を製造するために用いることができる。

【0005】

II. B. 発光の背景

II. B. 1. 基礎

II. B. 1. a. 一重項及び三重項励起子

有機材料では分子励起状態又は励起子の崩壊により光が発生するので、それらの性質及び相互作用を理解することは、表示器、レーザー、及び他の照明用途におけるそれらの潜在的用途のため現在大きな関心が持たれている効果的発光素子の設計にとって重要である。例えば、励起子の対称性が基底状態のものと異なっていると、励起子の放射性緩和は不可能になり、ルミネセンスは遅く非効果的になる。基底状態は通常励起子を含む電子スピンの交換では反対称なので、対称性励起子の崩壊は対称性を乱す。そのような励起子は三重項として知られており、この用語はその状態の縮退を反映している。OLED での電氣的励起により形成されたどの三つの三重項励起子でも、唯一つの対称状態 (即ち、一重項) 励起が

生ずる。〔M. A. バルド(Baldo)、D. F. オブライエン(O'Brien)、M. E. トンプソン(Thompson)、及びS. R. フォレスト(Forrest)、「電気燐光に基づく非常に高い効率の緑色有機発光素子」(Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence)、Applied Physics Letters, 75, 4-6, (1999)〕。対称性不可過程からのルミネセンスは、燐光として知られている。特徴として、燐光は遷移の確率が低いため、励起後数秒間まで持続することがある。これに対し、蛍光は一重項励起の早い崩壊で始まる。この過程は同じ対称性の状態の間で起きるので、それは非常に効果的である。

【0006】

多くの有機材料は一重項励起からの蛍光を示すが、ほんの僅かなものは三重項による効果的室温燐光を出すこともできることが確認されている。つまり、殆どの蛍光染料では、三重項状態に含まれているエネルギーは浪費される。しかしながら、三重項励起状態の摂動を起こすと、例えば、スピン軌道結合（典型的には、重金属原子の存在により起きる）により摂動を起こすと、効果的な燐光が一層起き易くなる。この場合、三重項励起は多少一重項の特性を有し、それは基底状態へ放射性崩壊する一層大きな確率を有する。実際、これらの性質を有する燐光染料は、大きな効率のエレクトロルミネセンスを示している。

【0007】

三重項による効果的室温燐光を示すことが確認されている有機材料はほんの僅かしかない。これとは対称的に、多くの蛍光染料が知られており〔C. H. チェン(Chen)、J. シ(Shi)、及びC. W. タング(Tang)、「分子状有機エレクトロルミネセンス材料における最近の発展」(Recent developments in molecular organic electroluminescent materials)、Macromolecular Symposia., 125, 1-48, (1997); U. ブラックマン(Brackmann)、「ラムダクロム・レーザー染料」(Lambdachrome Laser Dyes)、ラムダ・フィジーク(Lambda Physik)、ゲッチンゲン、1997〕、溶液中の蛍光効率が100%に近くなることは異常なことではない。(C. H. チェン、1997、上記参照)。蛍光は、大きな励起密度で燐光発光を減少する三重項-三重項消滅によって影響を受けない〔M. A. バルドその他、「有機エレクトロルミネセンス装置からの高効率燐光発光」(High efficiency

phosphorescent emission from organic electroluminescent devices)、Nature, 395, 151-154, (1998); M. A. バルド、M. E. トンプソン、及び S. R. フォレスト、「電気燐光装置での三重項-三重項消滅の解析モデル」(An analytic model of triplet-triplet annihilation in electrophosphorescent devices)、1999]。従って、蛍光材料は多くのエレクトロルミネセンス用途に適しており、特に受動マトリックス表示器に適している。

【0008】

II. B. 1. b. 本発明の基礎に関する概説

本発明は、有機発光素子の発光効率を高めるために項間交差剤を使用することに関する。項間交差剤又は分子とは、項間交差を行わせることができるものであり、それは異なったスピン多重度の状態間の分布移動を含んでいる。既知の項間交差剤又は分子のリストは、A. ギルバート(Gilbert)及びJ. バゴット(Baggott)、「分子光化学の要点」(Essentials of Molecular Photochemistry)、(Balckwells Scientific、1991)に与えられている。

【0009】

本発明の第一の態様として、蛍光エミッタを有する系の効率を増大するため、項間交差剤を使用する方法に焦点を当てる。ここで我々はホスト材料中に形成される三重項が浪費されることがなく、その代わり蛍光染料の一重項励起状態へ移行させる技術を記述する。このやり方で全ての励起状態が用いられ、蛍光の全効率が4だけ増大する。この態様では、ISC剤は、励起子のエネルギーを捕捉し、そのエネルギーをフェルスター

(Förster)

エネルギー遷移により蛍光エミッタへ移行させる。希望されるエネルギー遷移過程は次の通りである：

【0010】



【0011】

ここで、D及びAは供与体(doner)分子及び蛍光受容体(acceptor)を夫々表す。上付き文字3及び1は、夫々三重項及び一重項状態を示し、星印は励起状態を示す。

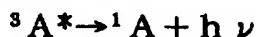
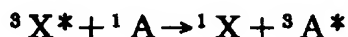
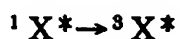
【0012】

本発明の第二の態様として、燐光エミッタを有する系の効率を増大するため、項間交差剤を用いる方法に焦点を当てる。ここで、我々はISC剤が、ホスト材料からの励起子を全てそれらの三重項状態へ転化し、次にその励起状態を蛍光エミッタへ移行させる技術を記述する。これは、ISC剤がホストに一重項励起子だけを捕捉させ、ホスト三重項励起子を直接（ISC剤を通過せずに）燐光エミッタへ移行させる場合を含んでいる。

【0013】

燐光効率が増大したこの第二の態様では、燐光エミッタが、次のことが起きるように項間交差剤と組合されている：

【0014】



【0015】

式中、Dは供与体（ホスト）を表し、Xは項間交差剤を表し、Aは受容体（発光分子）を表す。上付き文字1は一重項スピン多重度を示し、上付き文字3は三重項スピン多重度を示し、星印は励起状態を示す。

【0016】

本発明の第三の態様として、項間交差剤を用い、フィルター及び転化剤として作用させることにより効率を増大する方法に焦点を当てる。フィルター／転化剤態様の一つの特徴として、項間交差剤は一重項励起子を三重項励起子へ転化し、それにより一重項が発光領域へ到達しないようにして光学純度を増大し、効率を増大している（「フィルター」とは、一重項が除去され、従って一重項発光がな

いことを意味する。「転化」とは、一重項が、発光する三重項へ転化されることを意味している。) 。

【 0 0 1 7 】

これらの態様を、下の実施例で一層詳細に論ずる。しかし、それらの態様は異なった機構によって作動させることもできる。それら異なった機構を論ずるが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。

【 0 0 1 8 】

II. B. 1. c. デクスター(Dexter)及びフェルスター

(Förster)

機構

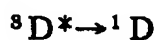
本発明の異なった態様を理解するため、根底にあるエネルギー移動の機構的理論を論ずるのが有効であろう。受容体分子へのエネルギーの移動については一般に二つの機構が論じられている。デクスター移動〔D. L. デクスター、「固体中の増感ルミネセンスの理論」(A theory of sensitized luminescence in solids)、21, 836-850, (1953)〕の第一の機構では、励起は一つの分子から次の分子へ直接跳び移ることができる。これは、隣り合った分子の分子軌道の重複に依存する短期的な過程である。それは供与体と受容体の対の対称性も保持する〔E. ウィグナー(Wigner)及びE. W. ウィトマー(Wittmer)、「量子力学による二原子分子スペクトルの構造」(Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik)、Zeitschrift für Physik, 51, 859-886, (1928) ; M. クレッシングエル(Klessinger)及びJ. ミッCHEL(Michl)、「有機分子の励起状態及び光化学」(Excited states and photochemistry of organic molecules) (VCH出版社、ニューヨーク、1995)。従って、式(1)のエネルギー移動はデクスター機構によっては不可能である。フェルスター移動の第二機構では〔T. フェルスター、「分子間エネルギー移動及び蛍光」(Zwischenmolekulare Energiewanderung and Fluoreszenz)、Annalen der Physik, 2, 55-75 (1948) ; T. フェルスター、「有機化合物の蛍光」(Fluoreszenz organischer Verbindungen) (Vandenhoeck and Ruprecht、ゲッティンゲン、1951)〕、式(1)

のエネルギー移動は可能である。フェルスターの移動では、送信機及びアンテナと同様に、供与体及び受容体分子の双極子が結合し、エネルギーは移動することができる。双極子は供与体と受容体の両方の分子中で許容された遷移によって生ずる。このことは、典型的にはフェルスター機構を一重項状態の間の移動に限定させることになる。

【0019】

しかし、本発明のある態様では、供与体の移動：

【0020】



【0021】

が許容される場合、即ち、供与体が燐光分子である場合を考える。前に論じたように、励起三重項と基底状態一重項との間の対称性の相違により、この移動の確率は低い。

【0022】

それにも拘わらず、重金属原子によって導入されるスピン軌道結合によるなどして、状態の多少の摂動により燐光体が光を発することができる限り、それはフェルスター移動での供与体としての役割も果たすことができる。この過程の効率は燐光体のルミネセンス効率により決定され〔F. ウィルキンソン(Wilkinson)、「光化学の進歩」(Advances in Photochemistry)、W. A. ノイズ(Noyes)、G. ハモンド(Hammond)、及びJ. N. ピッツ(Pitts)編集、Wiley & Sons、ニューヨーク、1964、pp. 241-268〕、即ち、もし非放射性崩壊よりも放射性遷移の方が一層起き易いならば、エネルギー移動は効果的に行われるであろう。そのような三重項・一重項移動は、フェルスターによって予測されており〔T. フェルスター、「電子励起の移動機構」(Transfer mechanisms of electronic excitation)、Discussions of the Faraday Society, 27, 7-17, (1959)〕、エルモラエフ(Ermolaev)及びスベシニコワ(Sveshnikova)によって確認されており〔V. L. エルモラエフ及びE. B. スベシニコワ、「三重項状態の芳香族分子からの誘導共鳴エネルギー移動」(Inductive-resonance transfer of energ

y from aromatic molecules in the triplet state)、Doklady Akademii Nauk SSSR, 149,1295-1298, (1963)]、彼らは77 K又は90 Kで固体媒体中の或る範囲の燐光供与体及び蛍光受容体を用いてエネルギー移動を検出した。長距離移動が観察されており、例えば、供与体としてトリフェニルアミン、受容体としてクリソジンを用いて、相互作用範囲は52 Åである。

【0023】

フェルスター移動のための残りの条件は、励起及び基底状態の分子対の間のエネルギーレベルが共鳴していると仮定して、吸収スペクトルが供与体の発光スペクトルと重なり合っていることである。本願の例1では、我々は緑燐光体factoris(2-フェニルピリジン)イリジウム[Ir(ppy)₃; M. A. Baldo (Baldo)等、Appl. Phys. Lett., 75, 4-6, (1999)]、赤色蛍光染料、[2-メチル-6-[2-(2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)エチル]-4H-ピラシーイリデン]プロパネージニトリル][「DCM2」; C. W. Tang(Tang)、S. A. ファンスライケ(VanSlyke)、及びC. H. チェン(Chen)、「ドーピングした有機フィルムのエレクトロルミネセンス」(Electroluminescence of doped organic films)、J. Appl. Phys., 65, 3610-3616, (1989)]を用いた。DCM2は緑で吸収し、局部的分極場によりそれは $\lambda = 570 \text{ nm}$ と $\lambda = 650 \text{ nm}$ の間の波長で発光する[V. プロビック(Bulovic)等、「分極誘導スペクトル移動に基づく明るい飽和赤～黄橙色発光素子」(Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts)、Chem. Phys. Lett., 287, 455-460, (1998)]。

【0024】

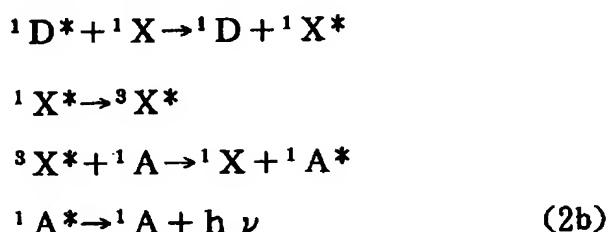
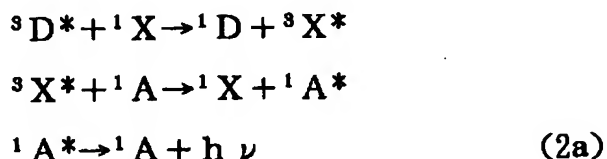
燐光性ホスト材料中に蛍光性ゲストをドーピングすることにより、三重項状態からフェルスターエネルギー移動を行わせることが可能になる。残念ながら、そのような系は、全効率を劣化する競合エネルギー移動機構により影響を受ける。特に、ホスト及びゲストの密接な近接性が、ホストからゲスト三重項へのデクスター移動の可能性を増大する。励起子がゲスト三重項状態に近づくと、それら励起子は効果的に失われる。なぜなら、これら蛍光染料は極めて非効率的な燐光を

示すのが典型的だからである。

【0025】

別の方法は、燐光性供与体と蛍光性受容体の両方をホスト材料にドーブすることである。そうすると、次の式（総合して式2とする）：

【0026】



【0027】

（式中、Xは増感剤分子を表し、 $h\nu$ は光子エネルギーである。）

に従って、エネルギーを燐光体増感分子を通してホストから蛍光染料中へ流すことができる。

【0028】

燐光増感系で要求される多重項状態エネルギー移動は、図1に模式的に記載されている。デクスター移動は点線の矢印で示されており、フェルスター移動は実線の矢印で示されている。効率の損失をもたらす移動はXで印されている。図に示されたエネルギー移動路の外に、ホストと同様、燐光性ドーパントと蛍光性ドーパントで直接の電子・ホール再結合が可能である。蛍光染料での電荷再結合の後の三重項励起子形成は別の潜在的損失機構である。

【0029】

ホスト三重項の蛍光染料一重項への移動を最大にするため、燐光体の三重項状態へのデクスター移動を最大にすると同時に、蛍光染料の三重項状態への移動を最小にすることが望ましい。デクスター機構は隣り合った分子間のエネルギーを移動させるので、蛍光染料の濃度を減少すると、染料への三重項・三重項移動の

確率が減少する。一方、一重項状態への長距離フェルスター移動は影響を受けない。これとは対照的に、燐光体の三重項状態への移動はホスト三重項を利用するのに必要であり、燐光体の濃度を増大することにより改善することができる。多重項状態移動を実証するため、我々はホストとして4, 4'-N, N'-ジカルバゾールービフェニル (CBP) を用い〔D. F. オブライエン、M. A. バルド、M. E. トンプソン、及びS. R. フォレスト、「電気燐光装置での増大したエネルギー移動」(Improved energy transfer in electrophosphorescent devices)、Appl. Phys. Lett., 74, 442-444, (1999)〕、燐光増感剤としてIr (ppy)₃、及び蛍光染料としてDCM2を用いた。ドーピング濃度はIr (ppy)₃については10%、DCM2については1%であった。

【0030】

下の例1に与えた詳細は、燐光増感剤を使用することによりもたらされる蛍光発生効率の改良を示している。次の節では更なる背景を与える。

【0031】

II. B. 2. 素子の構造と発光との相関関係

有機光電子材料の層を用いることに基づく構造を有する素子は、一般に光学的発光を与える一般的機構に依存している。この機構は捕捉された電荷の放射再結合に基づいているのが典型的である。特にOLEDは、素子のアノードとカソードを分離する少なくとも二つの薄い有機層を有する。これらの層の一つの材料は、特に材料のホールを輸送する能力に基づいて選択された「ホール伝達層」(HTL)であり、他方の層の材料は特に電子を輸送するその能力に従って選択された「電子伝達層」(ETL)である。そのような構造により、装置はダイオードとして見ることができ、アノードに印加された電位がカソードに印加された電位よりも高い時、順方向バイアスとなる。これらのバイアス条件下では、アノードはホール伝達層中へホール(正電荷キャリア)を注入し、一方カソードは電子伝達層に電子を注入する。これにより、ルミネセンス媒体の、アノードに隣接した部分はホール注入及び伝達領域を形成し、一方ルミネセンス媒体の、カソードに隣接した部分は電子注入及び伝達領域を形成する。注入されたホール及び電子は、夫々反対に帯電した電極の方へ移動する。同じ分子に電子及びホールが局在

すると、フレンケル(Frenkel)励起子が形成される。この寿命の短い状態の再結合は、電子がその伝導電位から価電子帯へ落ちた時に可視化され、或る条件下では優先的に発光機構により緩和が起きる。典型的な薄層有機素子の作動機構によれば、エレクトロルミネセンス層は移動性電荷キャリアー（電子及びホール）を各電極から受けるルミネセンス領域を有する。

【0032】

上で述べたように、OLEDからの発光は、蛍光又は燐光によるのが典型的であり、燐光の利用には問題がある。大きな電流密度では燐光効率は急速に低下することが認められている。長い燐光寿命は発光部位の飽和を起し、三重項・三重項消滅も効率の低下を生ずることになる。蛍光と燐光との別の相違点は、伝導性ホストからルミネセンスゲスト分子への三重項のエネルギー移動が一重項のものよりも遅いのが典型的であるということである。一重項のエネルギー移動を支配する長距離双極子・双極子結合（フェルスター移動）は、（理論的には）スピン対称性保存の原理により三重項に対しては禁止されている。従って、三重項の場合、エネルギー移動は隣り合った分子への励起子の拡散によって起きるのが典型的であり（デクスター移動）、供与体と受容体の励起波動関数のかなりの重複がエネルギー移動には必須である。別の問題は、三重項拡散距離が、約200 Åである典型的な一重項拡散距離と比較して長い（例えば、>1400 Å）の一般であるということである。従って、もし燐光素子がそれらのポテンシャルを得なければならない時、素子構造は三重項特性に最適なものになっている必要がある。本発明では、外部量子効率を向上させるため長距離三重項拡散の性質を利用している。

【0033】

成功した燐光の利用は、有機エレクトロルミネセンス素子の膨大な前途を約束するものである。例えば、燐光の利点は、燐光素子の三重項に基づく（一部）全ての励起子（EL中でのホールと電子との再結合により形成される）が、或るエレクトロルミネセンス材料でエネルギー移動及びルミネセンスに関与できることである。これに対し一重項に基づく蛍光素子では、励起子の僅かな部分しか蛍光ルミネセンスを与えない。

【0034】

別の方法は、蛍光過程の効率を向上させるため燐光過程を利用することである。蛍光は原理的には、対称励起状態の3倍大きな数により75%低い効率になる。本発明のある態様として、我々はこの問題を、蛍光材料を赤色発光OLEDで励起するように燐光増感剤分子を用いることにより解決した。分子物質間のエネルギー結合の機構は、燐光体から蛍光染料への長距離非放射性エネルギー移動である。この技術を用いて、蛍光の内部効率は100%位高くすることができ、この結果は前には燐光を用いてしかできなかった。例1に示したように、我々はそれを用いて蛍光OLEDの効率を殆ど4倍にした。

【0035】

II.C. 材料の背景

II.C. 1. 基本的ヘテロ構造

典型的には、少なくとも一つの電子伝達層及び少なくとも一つのホール伝達層が存在するので、ヘテロ構造を形成する異なった材料の層が存在する。エレクトロルミネセンス発光を生ずる材料は、電子伝達層又はホール伝達層として機能する材料と同じである。電子伝達層又はホール伝達層が発光層としても機能するような素子は、単一ヘテロ構造を有するとして述べられている。別法として、エレクトロルミネセンス材料は、ホール伝達層と電子伝達層との間の別の発光層中に存在し、それは二重ヘテロ構造と呼ばれている。その別の発光層はホスト中へドープした発光分子を含んでいてもよく、また発光層は発光分子から本質的になっていてもよい。

【0036】

即ち、電荷キャリア層、即ち、ホール伝達層又は電子伝達層中の主たる成分として存在し、電荷キャリア材料及び発光材料の両方として機能を果たす発光材料の外に、電荷キャリア層中のドーパントとして比較的低い濃度で発光材料が存在していてもよい。ドーパントが存在する場合には、電荷キャリア層中の主たる材料はホスト化合物又は受容性化合物と呼ぶことができる。ホスト及びドーパントとして存在する材料は、ホストからドーパント材料へ高レベルのエネルギー遷移を与えるように選択される。更に、これらの材料はOLEDのための許

容可能な電氣的性質を生ずることができる必要がある。更に、そのようなホスト及びドーパント材料は、便利な製造技術を用いて、特に真空蒸着法を用いてOLED中に容易に配合することができる材料を用いてOLED中へ導入することができることが好ましい。

【0037】

II.C. 2. 励起子堰層

本発明の装置で用いられる（米国特許出願Serial No. 09/154, 044にも既に記載されている）励起子堰層(exciton blocking layer)は、励起子の拡散を実質的に妨げ、それによって励起子を実質的に発光層内に留め、素子の効率を増大する。本発明の堰層の材料は、その最低非占有分子軌道(LUMO)及びその最高占有分子軌道(HOMO)との間のエネルギー差（バンドギャップ）を特徴とする。本発明に従い、このバンドギャップは堰層を通る励起子の拡散を実質的に防ぐが、完成したエレクトロルミネセンス素子のスイッチを入れた電圧で最小の効果しか持たない。従って、そのバンドギャップは発光層中で生じた励起子のエネルギーレベルよりも大きく、そのような励起子が堰層中に存在することができないことが好ましい。特に、堰層のバンドギャップは、ホストの三重項状態と基底状態とのエネルギー差と少なくとも同じ大きさである。

【0038】

ホール伝導性ホストと電子伝達層との間に堰層が存在する状態では（下の例1の場合のように）、相対的重要性の順序で列挙した次の特性が求められる。

【0039】

1. 堰層のLUMOとHOMOとの間のエネルギー差が、ホスト材料の三重項と基底状態一重項とのエネルギー差よりも大きい。
2. ホスト材料中の三重項は堰層によりクエンチされない。
3. 堰層のイオン化ポテンシャル(IP)は、ホストのイオン化ポテンシャルよりも大きい（ホールはホスト中に保持されることを意味する）。
4. 堰層のLUMOのエネルギーレベルと、ホストのLUMOのエネルギーレベルとが、装置の全伝導度の変化が50%より少なくなるようにエネルギーが充分近接している。

5. 堰層は、発光層から隣接層への励起子の移動を効果的に遮断するのに十分な層厚さを有することを条件として、できるだけ薄くする。

即ち、励起子及びホールを遮断するため、堰層のイオン化ポテンシャルはHTLのそれよりも大きくなければならず、同時に堰層の電子親和力は電子の容易な輸送を可能にするようにETLのそれとほぼ等しくなっているべきである。

[ホール伝達ホストを用いずに放射性(発光)分子を用いた場合には、堰層を選択するための上記規則は、「ホスト」という言葉を「発光分子」によって置き換えることにより修正される。]

【0040】

電子伝導性ホストとホール伝達層との間に堰層を用いた補助的状态において、次の特性(重要性の順序で列挙した)が求められる:

【0041】

1. 堰層のLUMOとHOMOとの間のエネルギー差が、ホスト材料の三重項と基底状態一重項とのエネルギー差よりも大きい。

2. ホスト材料中の三重項は堰層によりクエンチされない。

3. 堰層のLUMOのエネルギーは、(電子伝達)ホストのLUMOのエネルギーよりも大きい。(電子がホストに保持されることを意味する)。

4. 堰層のイオン化ポテンシャル及びホストのイオン化ポテンシャルは、ホールが障壁からホストへ容易に注入され、素子の全伝導度の変化が50%より小さくなるようなものである。

5. 堰層は、発光層から隣接層への励起子の移動を効果的に遮断するのに十分な層厚さを有することを条件として、できるだけ薄くする。

[電子伝達ホストを用いずに放射性(発光)分子を用いた場合には、堰層を選択するための上記規則は、「ホスト」という言葉を「発光分子」によって置き換えることにより修正される。]

【0042】

II. D. 色

色に関し、三つの主要な色、赤、緑及び青の一つに相当する選択されたスペクトル領域の近くに中心を有する比較的狭い帯域でエレクトロルミネセンス発光を

与える材料を用いてOLEDを製造し、それらがOLED又はSOLE D中の着色層として用いることができるようにすることが望ましい。そのような化合物は、真空蒸着法を用いて薄層として容易に蒸着することができ、真空蒸着有機材料から全て製造されるOLED中に容易にそれらを組み込むことができるようにすることも望ましい。

【0043】

1996年12月23日に出願された米国特許出願Serial No. 08/774, 333は、飽和赤色発光を生ずる発光化合物を含有するOLEDに関する。

【0044】

III. (発明の開示)

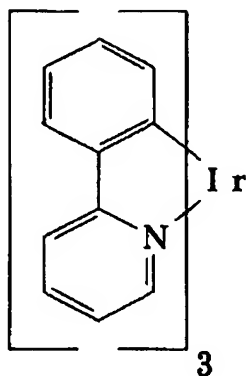
最も一般的なレベルとして、本発明は、発光層が発光分子を含有している発光層を有する有機発光素子に関する。この場合、ヘテロ構造を通して電圧を印加した時にルミネセンスを生ずるのに適合する分子を持つホスト材料（ここで放射性分子はホスト材料中にドープメントとして存在する）を用い、発光分子は燐光性又は蛍光性有機分子の群から選択され、素子は項間交差剤（ISC分子）としての機能を果たす分子を含有し、それはISC分子が存在しない場合と比較して燐光又は蛍光の効率を向上させる。発光分子と項間交差分子とは異なっているのが好ましく、発光分子と項間交差分子との間で実質的なスペクトルの重なりが存在することが好ましい。

【0045】

蛍光効率を増大させる第一の態様として、蛍光エミッタを燐光増感剤と組み合わせ、その増感剤は項間交差剤として働く。燐光増感剤は、放射性再結合速度が非放射性再結合速度よりも遥かに大きい材料から選択する。燐光増感剤はシクロ金属化有機金属化合物からなる群から選択することができる。それらの金属は周期表第3列の金属（特にW、Pt、Au、Ir、Os）及び強いスピン軌道結合を示す他の金属又は金属化合物から選択することができる。燐光増感剤は、更に燐光性有機金属イリジウム又はオスミウム錯体からなる群から選択され、更に燐光性シクロ金属化イリジウム又はオスミウム錯体からなる群から選択することも

できる。増感剤分子の特別な例は、式：

【0046】



【0047】

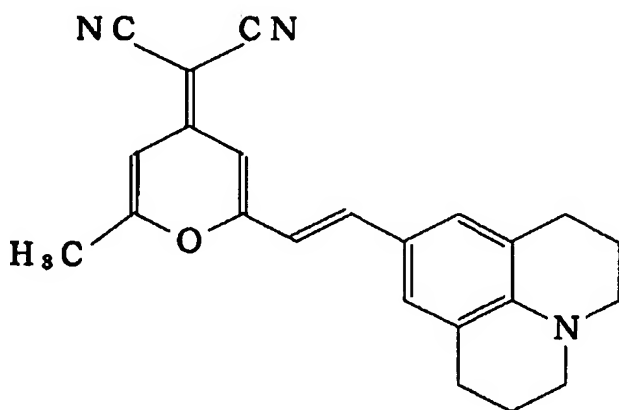
のfacトリス（2-フェニルピリジン）イリジウムであり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と命名する。

[この図及びここに記載する後の図では、窒素から金属（ここではIr）への供与結合を直線として描いてある。]

【0048】

蛍光エミッタの具体例は、次の式のDCM2である：

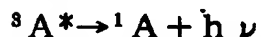
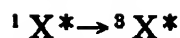
【0049】



【0050】

本発明の燐光効率を増大させる第二の態様として、蛍光エミッタを項間交差剤と組み合わせて次の反応が起きるようにする：

【0051】



【0052】

式中、Dは供与体（ホスト）を表し、Xは項間交差剤を表し、Aは受容体（発光分子）を表す。上付き文字1は一重項スピン多重度を示し、上付き文字3は三重項スピン多重度を示し、星印は励起状態を示す。

【0053】

本発明の第三の態様として、ISC剤の薄層を素子中に配置する。それはHTLとETLとの間でもよい。そのISC剤の光学吸収スペクトルが、再結合部位で見出される材料の発光線と強く重複するように、ISC剤を選択する。

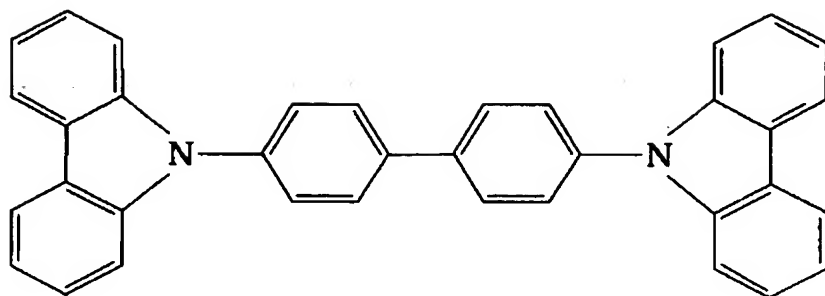
【0054】

素子のヘテロ構造の一般的配列は、それらの層が、ホール伝達層、発光層、及び電子伝達層の順になるような配列である。ホール伝導性発光層に対しては、その発光層と電子伝達層との間に励起子堰層を持たせてもよい。電子伝導性発光層の場合、その発光層とホール伝達層との間に励起子堰層を持たせてもよい。発光層はホール伝達層と同じでもよく（この場合励起子堰層はアノードの所か又はそれに近い所にある）、又は電子輸送層と同じでもよい（この場合励起子堰層はカソードの所か又はそれに近い所にある）。

【0055】

発光層は、ゲストとして発光分子が存在するホスト材料を用いて形成することができる。ホスト材料は、置換トリアーリールアミンの群から選択されたホール伝達マトリックスでもよい。ホスト材料の一例は4,4'-N,N'-ジカルバゾルービフェニル（CBP）であり、それは次の式を有する：

【0056】



【0057】

発光層は、前記ホスト材料中にドーパントとして存在し、双極子モーメントを有する分極分子を含んでいてもよく、それは前記発光ドーパント分子がルミネセンスを生じた時に発する光の波長に影響を与える。

【0058】

電子伝達材料から形成された層は、発光分子及び任意的ホスト材料からなる発光層中へ電子を伝達するのに用いられる。電子伝達材料は、金属キノオキソレート、オキシダゾール、及びトリアゾールからなる群から選択された電子伝達マトリックスでもよい。電子伝達材料の例は、トリスー（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム (Alq_3)である。

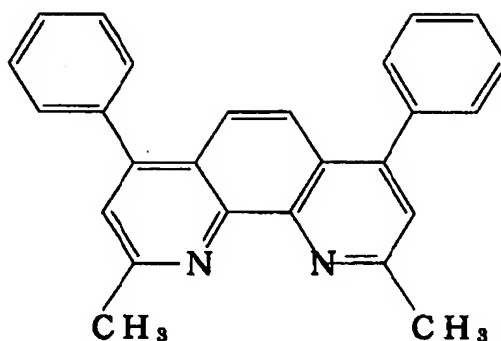
【0059】

ホール伝達材料から形成された層を、発光分子及び任意的ホスト材料を含む発光層中へホールを伝達するために用いる。ホール伝達材料の例は、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、(α -NPD)である。

【0060】

励起子をルミネセンス層（ルミネセンス領域）内に閉じ込めるため励起子堰層（バリア層）を使用することは極めて好ましい。ホール伝達ホストの場合、堰層はルミネセンス層と電子伝達層との間に配置することができる。そのような堰層のための材料の例は、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン〔バソキュプロイン(bathocuproine)又はBCPとも呼ばれている〕であり、それは次の式を有する。

【0061】



【0062】

V. (本発明の詳細な記述)

本発明は、エミッタとしての機能する有機化合物及び発光効率を高める働きをする別の項間交差 (ISC) 分子を含有する発光層を有する有機発光素子 (OLED) に関する。蛍光エミッタ及び燐光エミッタについての発光効率を高める態様が記載されている。

【0063】

ISC分子と発光分子との間に実質的なスペクトルの重なりがあることが好ましい。スペクトルの重なりを測定する一つの方法は、両方のスペクトルが0値にならないエネルギー範囲(波数)に互って吸収及び発光スペクトルを積分することである。この方法は、A. ショウスティコフ(Shoustikov)、Y. ユー(You)及びM. E. トンプソンによる「有機発光ダイオード中の染料ドーピングによるエレクトロルミネセンス色調整」(Electroluminescence Color Tuning by Dye Doping in Organic Light Emitting Diodes)、IEEE Journal of Special Topic in Quantum Electronics, 4, 3-14, (1998)、の式2(a)で取られている方法に関係している。一つの方法は、吸収及び発光スペクトルを一方の積分強度に標準化することである。両方のスペクトルが0値にならないエネルギー範囲に互って得られた標準化スペクトルを積分する。この範囲は波長で180nm~1.5μmになるように取ることができる。もしこの値が少なくとも0.01であり、一層好ましくは少なくとも0.05であるならば、実質的なスペクトルの重複があるものとする。

【0064】

ホスト材料の発光スペクトルとISC剤の吸収スペクトルとの間に実質的なスペクトルの重なりがあることも望ましい。両方のスペクトルが0値にならないエネルギー範囲に亘って得られた標準化スペクトルを積分する。この範囲は波長で180nm～1.5μmになるように取ることができる。もしこの値が少なくとも0.01であり、一層好ましくは少なくとも0.05であるならば、実質的なスペクトルの重複があるものとする。

【0065】

次に本発明を、本発明の具体的な好ましい態様について詳細に記述するが、これらの態様は単なる具体例であり、本発明がそれらに限定されるものではないことは理解されるであろう。

【0066】

V. A. 蛍光発光を高めるためのISC剤の使用

V. A. 1. 第一態様についての概説

本発明の一つの態様は、一般に有機発光素子のヘテロ構造を通して電圧を印加した時にルミネセンスを生じ、また燐光有機金属錯体の群から選択される、蛍光発光分子のための燐光増感剤に関し、更に、発光素子の発光を最適にする構造及びそれら構造体の関連する分子に関する。用語「有機金属」とは、一般に当業者により、例えば、ガリーL. ミースラー(Gary L. Miessler)及びドナルドA. タール(Donald A. Tarr)による「無機化学」(Inorganic Chemistry)、第2版、Prentice-Hall (1998)に与えられているように理解されている。本発明は、更に有機発光素子の発光層内の増感剤に関し、それら分子は燐光シクロ金属化イリジウム錯体からなる。CIE図表の説明を含めた色の外観についての論述は、「色の化学」(Color Chemistry)、VCH出版社、(1991)、及びH. J. A. ダートナル(Dartnall)、J. K. バウメーカー(Bowmaker)、及びJ. D. モロン(Mollon)、Proc. Roy. Soc. B(London), 220, 115-130, (1983)に見出すことができる。

【0067】

V. A. 2. 第一態様の例

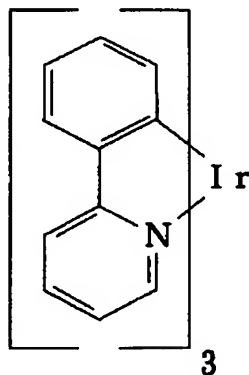
例1、2、及び3の有機素子の構造は、図1の挿入図に示されている。

【0068】

(例1)

透明伝導性インジウムスズ酸化物の1400 Å厚さの層で予め被覆した清浄なガラス基板上に高真空 (10^{-6} トール) 熱的蒸着により有機層を蒸着した。N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル) [1, 1'-ビフェニル] -4, 4'-ジアミン、(TPD) の600 Å厚さの層を、ルミネセンス層へホールを輸送するために用いた。ルミネセンス層は、10% (質量) まで $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ をドープしたCBPの10 Å厚さの層、及び1% (質量) までDCM2をドープしたCBPの10 Å厚さの層を交互に重ねたものからなっていた。10枚のドープ層を成長させ、合計100 Åの厚さにした。励起子ブロッキング材料、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (バソキュプロイン又はBCPとも呼ばれている) の200 Å厚の層によりルミネセンス領域内に励起子を閉じ込めた。電子をルミネセンス領域へ伝達し、カソードでの吸収を減少させるために、電子伝達材料、トリス-(8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (Alq_3) の300 Å厚さの層を用いた。1 mm直径の開口を有するシャドウマスクを用いて、Mg:Ag、25:1の1000 Å厚さの層と500 Å厚のキャップとからなるカソードを定めた。化合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (例1の増感剤/ISC剤) は次の式で表される:

【0069】



【0070】

(比較例2)

一つの対照として、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を、同様な発光及び吸収スペクトルを有する Alq_3 で置き換えた以外、例1のように素子を製造したが、室温で観察できる発光はなかった。

【0071】

(比較例3)

第二の対照として、CBPからDCM2への直接エネルギー移動を調べるために中間エネルギー移動段階を除外した以外、例1のように素子を製造した。

【0072】

(例1、2、及び3の結果)

各例についての発光スペクトルのDCM2部分の注入電流の関数として外部量子効率(電子当たりの光子)を図2に示す。発光増感剤を含有する素子のDCM2発光効率は、その蛍光類似体よりも著しく高かった。実際、そのピーク効率(3.3 ± 0.1)%は、以前の研究〔C. H. チェン、C. W. タング、J. シ、及びK. P. クルベック(Klubeck)「有機ルミネセンス装置のための改良された赤色ドーパント」(Improved red dopants for organic luminescent devices)、Macromolecular Symposia. 125, 49-58, (1997)]でDCM2について観察されている~2%の最良の結果よりも著しく高い。このことは、ホスト三重項が例1の蛍光一重項状態へ移行したことを実証している。増感剤による発光増大のより定量的な比較として、DCM2発光の量子効率の差に注目している。この場合、発光増感剤のない例では最大効率は 0.9 ± 0.1 %であり、発光増感剤を用いた例では3.3%であった(図2及び比較例2のCBP:DCM2素子への Alq_3 の添加を参照)。増感した素子と非増感素子の効率の比は、 3.7 ± 0.4 であり、この比は一重項と三重項の両方の関与の確率が等しい素子について(一重項のみ)に対する(一重項+三重項)の発光の間で予想される4の値〔即ち、 $(1+3)/(1+0)$]に近い。

【0073】

三つの例のOLEDの発光スペクトルが図3に示されている。全ての素子は蛍光染料へのエネルギー移動を示している。種々のスペクトルピークの下の面積を取ることににより、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 増感剤を含有する素子では光子の約80%がD

CM2により発光されていることを見出した。残余は、 $\lambda \sim 400 \text{ nm}$ でCBPルミネセンス、 $\lambda \sim 420 \text{ nm}$ でTPDルミネセンス、及び $\lambda \sim 500 \text{ nm}$ でIr(ppy)₃ルミネセンスに起因する。10%のAlq₃をドープした素子では、発光ピークは $\lambda \sim 490 \text{ nm}$ で観察された。これは、非極性ホスト(CBP)でのAlq₃発光の観察と一致している。〔V. ブロビック(Bulovic)、R. デシュパンデ(Deshpande)、M. E. トンプソン、及びS. R. フォレスト、「固相溶媒和効果による薄膜分子有機発光素子の着色発光の調整」(Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devices by the solid state solvation effect)、Chemical Physics Letters (1999)〕。

【0074】

式2のエネルギー移動過程の結論的証拠を図4に示す。それは発光スペクトルのDCM2及びIr(ppy)₃成分の過渡挙動を例示している。これらのデータは、エレクトロルミネセンス装置に $\sim 100 \text{ ns}$ 電気パルスを適用することにより得られた。得られた発光は、画線カメラを用いて測定した。DCM2発光のフラクションがIr(ppy)₃三重項からの移動により開始したならば(式2)、提案したエネルギー移動は遅延DCM2蛍光を生じなければならない。更に、DCM2の放射性寿命は、Ir(ppy)₃の寿命よりも遥かに短いので、DCM2の過渡的減衰はIr(ppy)₃のそれと一致すべきである。初期ピーク後、最も可能性の高いものとして、一重項・一重項移動により(式2)、DCM2の減衰は実際Ir(ppy)₃減衰に従う。この系中のIr(ppy)₃の過渡寿命は、DCM2がない場合の $\sim 500 \text{ ns}$ の寿命に比べて $\sim 100 \text{ ns}$ であり、 $\sim 80\%$ のエネルギー移動を確認させている。蛍光受容体へのエネルギー移動の結果として三重項寿命の減少は有利である。それは系の過渡応答を増大するのみならず、三重項・三重項消滅の確率が三重項寿命の平方に反比例して変化することを示している〔M. A. バルド、M. E. トンプソン、及びS. R. フォレスト、「電気燐光素子における三重項・三重項消滅の分析モデル」(An analytic model of triplet-triplet annihilation in electrophosphorescent devices)、(1999)〕。従って、この多段階エネルギー移動は、三重項状態のクエンチングを減少し、それにより更に一層高い効率の増感蛍光のためのポテンシャルを増大すること

が予想される。

【0075】

三つの例は、ゲスト・ホスト有機系における蛍光効率を改良するための一般的技術を実証している。この研究のように、薄層中にドーピングするよりもホスト、燐光増感剤、及び蛍光染料を混合することにより、一層の改良が预期できるが、この薄層法はホストから三重項が失われる蛍光体への三重項の直接デクスター移動を阻止する。更に、多重状態エネルギー移動での損失を減少するため、理想的な系は、低い濃度の立体障害染料を配合してもよい。例えば、DCM2分子にスペーサー基を添加すると、フェルスター移動への関与又はそのルミネセンス効率に与える影響を最小にしながら、染料へのデクスター移動の確率を減少するであろう。デクスター移動は電子とホール同時移動として理解することができるので、立体障害は蛍光染料上の電荷捕捉の可能性も減少させるであろう。同様な試みにより、既に変更DCM2での非放射性エキシマ形成が減少している〔チェン、タング、シ、及びクルベック、「有機EL装置のための改良された赤色ドーパント」(Improved red dopants for organic EL Devices)、Macromolecular Symposia, 125, 49-58, (1997)〕。また、素子構造の最適化もIr(ppp)₃発光を一層低いレベルへ減少させるであろう。

【0076】

V. B. 燐光発光を増大するためのISC剤の使用

V. B. 1. 第二態様についての概説

第二の態様は、発光分子が燐光体で、項間交差分子の使用により燐光発光の効率を増大する場合に関する。

【0077】

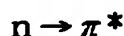
V. B. 2. 第二態様の例

(予想例4)

慣用的ジアミンホール伝達体及び三つの異なった材料から構成された電子伝達層(ETL)を用いてOLEDを製造した。ETLは大略80%の慣用的電子伝達材料(例えば、Zr_q4)、15%の項間交差剤〔例えば、ベンジル:他のISC剤はギルバート(Gilbert)及びバゴット(Baggott)の文献に見出すことができ

る〕、及び5%の燐光エミッタ（例えば、PtOEP、白金オクタエチルポルフィリン）であった。ISC剤は、その吸収スペクトルがETLの蛍光スペクトルと強く重複するように選択された。ホール・電子再結合はHTL/ETL界面又はそれに近い所で起き、一重項及び三重項励起子の混合物を発生した。ETLの一重項励起子は、それらのエネルギーを効果的にISC剤へ移動し、それは、

【0078】



【0079】

状態又は或る他の適当な過程を経てその三重項状態へ効果的な項間交差を行う。

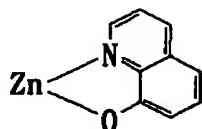
【0080】

ISC剤の三重項エネルギーは、次にドーパントへ移動し、燐光ドーパントで発光を起こす。ETLで形成された三重項励起子は、ドーパントへ直接移動するか、又はISC剤へエネルギーを移動し、そのISC剤は、記述したようにそのエネルギーをドーパントへ移動する。この用途でのISC剤は、一重項励起子を完全にクエンチするように設計され、燐光ドーパントへ移動される三重項励起子の良好な生成を与える。

【0081】

Zr q 4の化学式は次の通りである：

【0082】



【0083】

V. C. 項間交差剤のフィルター及び転化剤としての使用

V. C. 1. 第三の態様の概説

本発明のこの第三の態様として、ISC剤の薄層をHTLとETLとの間に配置する。ISC剤は、そのISC剤の光学的吸収スペクトルが、再結合部位で見

出される物質の発光線と強く重複するように選択する。

【0084】

下で論ずる対照実験では、ISC剤として2,7-ジフェニルフルオレノン (ISC-F) を用いた。フィルター／転化剤の態様に適したISC剤は、アクリジン、アクリドン、臭素化多環式芳香族化合物、アントラキノン、 α - β -ジケトン、フェナジン、ベンゾキノン、ピアセチル、フラーレン、チオフェン、ピラジン、キノキサリン、及びチアンスレンからなる群から選択することができる。

【0085】

V. C. 2. 第三の態様の例

(例5)

図5及び6で、燐光ドーパントエミッタのない素子についての対照実験が示されている。第三態様の一例は、ETL層中に蛍光エミッタを有することができる。

【0086】

この例の素子の構造は、図5に概略的に与えられている。それは α -NPD / ISC-F / Alq₃を有するヘテロ構造から作られている (Alq₃層はドーピングされていない)。この素子のIV特性を図6に示す。ここで素子領域は3.14 mm²である。重要な点は低～中間バイアスでは発光がないことである。この結果はISCフィルター／転化剤は一重項を確実にクエンチしていることを示している。[非常に高いバイアス (> 17 V) では弱い緑色の発光を観察することができる。この出力のスペクトルは、それがAlq₃からのものであることを示している。この発光を説明するため、高いバイアスではAlq₃へ漏洩する電子があるか、又はISC-FはAlq₃の一重項へエネルギーを戻している。]

【0087】

本発明の第三の態様に相当する素子では、Alq₃領域に燐光エミッタをドーピングする。ドーピングしたエミッタから生ずる燐光発光のために、三重項励起子が効果的にAlq₃層へ注入されていることが分かった。

【0088】

本発明で意図する態様では、2,7-ジフェニルフルオレノン (ISC-F)

が電子を α -NPD/I SC-F界面へ伝達する。この界面又はここに近い所で
のホール/電子再結合は、一重項と三重項の両方の励起子を生ずる。これらの励
起子は、両方共容易にI SC-F層へ移動する。I SC-F層へ移動したどの一
重項でも三重項へ迅速に項間交差する。従って、存在する全ての励起子が素子内
で効果的に三重項へ転化する。

【0089】

特に、三重項励起子はI SC-F層を通して拡散し、Alq₃層へ移動する。
Alq₃への移動は容易であるべきである。Alq₃の三重項エネルギーは正確に
は知られていないが、550～600nmの間にあると考えられる。これは、I
SC-Fから三重項励起子を効果的にトラップする正確な領域中に確かに存在す
る。このやり方でI SC剤を用いることにより、一重項励起子が素子の発光領域
へ近づくのを絶えず防ぐ。発光領域に燐染料をドーピングすることにより、そのエネ
ルギーをルミネセンスとして効果的に引き出すことができる。ここでI SC剤は
、三重項励起子だけがAlq₃層中へ注入されるようにするフィルターとして働
いている。そのようなI SCフィルター/転化剤のための条件は、それが、再結
合部位又はそれに近い所にある材料（この例では α -NPD）のエネルギーより
も低い、一重項及び三重項の両方のエネルギーを有し、発光領域（これは再結合
部位であってはならず、この例ではAlq₃）よりも高い三重項エネルギーを有
することである。この材料は大きなI SC効率を有するはずである。

【0090】

V. D. 他の検討

V. D. 1. スペクトルの重なり

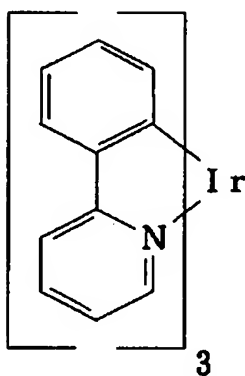
本発明の態様では、発光分子と項間交差分子との間にスペクトルの重なりがあ
るべきである。その重なりの性質は素子の用途に依存し、その用途には大画面表
示器、乗り物、コンピューター、テレビ、プリンター、大面積壁、劇場又はスタ
ジアムのスクリーン、掲示板、及び標識が含まれる。本発明の素子の表示器用と
しては、可視スペクトルにスペクトルの重なりがあるべきである。この素子をプ
リントで用いるような他の用途では、人間の明所視応答を与える発光の重なりは
不必要であろう。

【0091】

V. D. 2. 第一態様の増感剤／ISC剤の別の例

蛍光発光を高めるための本発明の態様は、例に示した増感剤分子に限定されるものではない。放射性緩和を可能な過程にするのに十分なスピン軌道結合が存在する金属錯体を使用することが考えられている。当業者であれば、希望の性質を得るためにリガンドの中でIr (ppy)₃ (以下に示す) の有機成分を変性することができる。

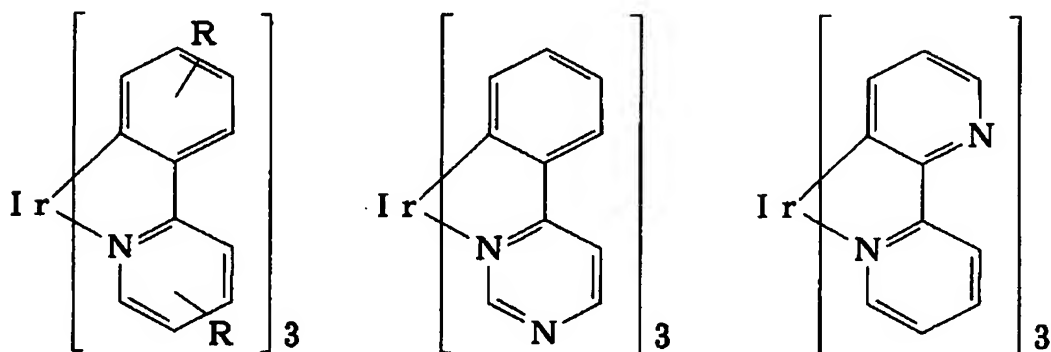
【0092】



【0093】

芳香族構造の原子のアルキル置換又は変更を行なってもよい。

【0094】



【0095】

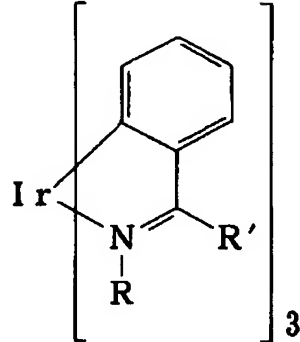
Ir (ppy)₃に関連したこれらの分子は、市販リガンドから形成することが

できる。R基は、アルキル又はアリールにすることができ、好ましくはリガンドの3、4、7及び（又は）8位置にある（立体的理由から）。

【0096】

他の可能な増感剤を下に例示する：

【0097】



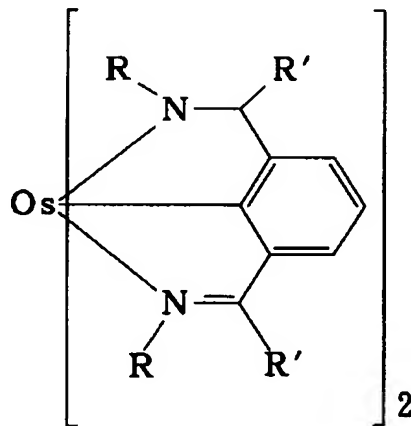
【0098】

この分子は、Ir(ppy)₃に比較して青へ移行した発光を有すると予想される。R及びR'は、独立にアルキル又はアリールにすることができる。

【0099】

オスミウムの有機金属化合物を本発明で用いることができる。例として次のものがある：

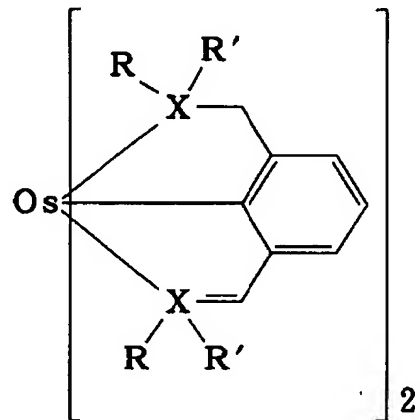
【0100】



【0101】

これらのオスミウム錯体は6d電子（Ir類似体と等電子）を有する八面体になり、良好な項間交差効率を有する。R及びR'は、独立にアルキル及びアリールからなる群から選択される。それらは文献には報告されていないと考えられる。

【0102】



【0103】

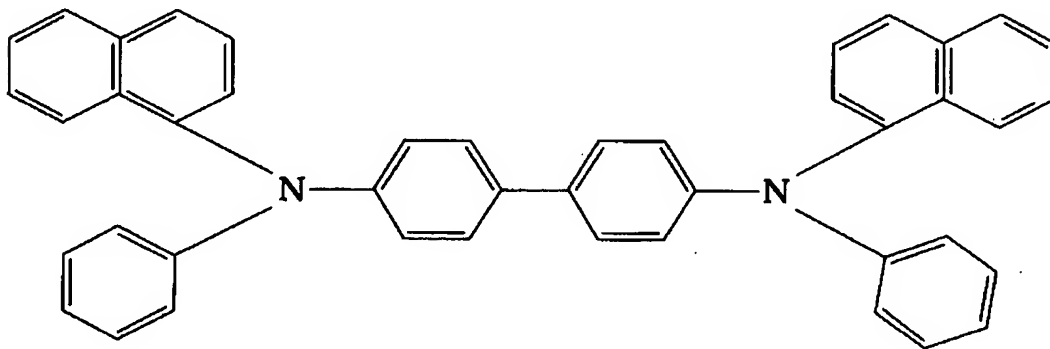
式中、Xは、N又はPからなる群から選択することができる。R及びR'は、独立にアルキル及びアリール基から選択される。

【0104】

V. D. 3. 他の分子についての記述

本発明のホール伝達層のための分子を下に記載する：

【0105】



【0106】

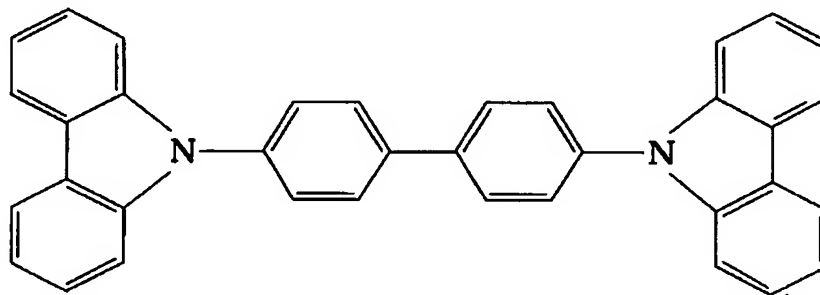
本発明では、OLEDのホール伝達層で機能させるための、当業者に既知の他

のホール伝達分子を用いることもできる。

【0107】

本発明の発光層でホストとして用いられる分子を下に記載する：

【0108】



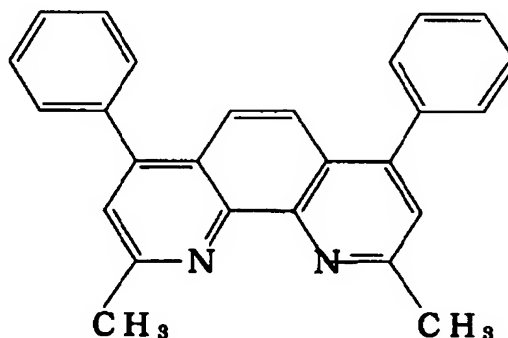
【0109】

本発明では、OLEDの発光層のホストとして機能することが当業者によって知られている他の分子を用いることもできる。例えば、ホスト材料は、ホール伝達マトリックスでもよく、置換トリアリールアミン及びポリビニルカルバゾールからなる群から選択することもできる。

【0110】

例1の励起子堰層として用いられる分子を下に記載する。本発明においては、ここに与えた条件を満足する限り、励起子堰層に用いられる他の分子を用いることもできる。

【0111】



【0112】

V. D. 4. 素子の使用

本発明のOLEDは、OLEDを有する実質的にどのような型の素子にでも用いることができ、例えば、大画面表示器、乗り物、コンピューター、テレビ、プリンター、大面積壁、劇場又はスタジアムのスクリーン、掲示板、又は標識に組み込むことができるOLEDに用いることができる。

【0113】

ここに記載した本発明は、次の係属中の出願と共に用いてもよい：「高信頼性、高効率、集積可能有機発光素子及びその製造方法」(High Reliability, High Efficiency, Integratable Organic Light Emitting Devices and Methods of Producing Same)、米国特許出願Serial No. 08/774, 119 (1996年12月23日出願)；「多色発光ダイオードのための新規な材料」(Novel Materials for Multicolor Light Emitting Devices)、Serial No. 08/850, 264 (1997年5月2日出願)；「有機遊離ラジカルに基づく電子移動及び発光層」(Electron Transporting and Light Emitting Layers Based on Organic Free Radicals)、Serial No. 08/774, 120 (1996年12月23日出願)；「多色表示装置」(Multicolor Display Devices)、Serial No. 08/772, 333 (1996年12月23日出願)；「赤色発光有機発光素子(OLED)」(Red-Emitting Organic Light Emitting Devices (OLED's))、Serial No. 08/774, 087 (1996年12月23日出願)；「積層有機発光素子のための駆動回路」(Driving Circuit For Stacked Organic Light Emitting Devices)、Serial No. 08/792, 050 (1997年2月3日出願)；「高効率有機発光素子構造体」(High Efficiency Organic Light Emitting Device Structures)、Serial No. 08/772, 332 (1996年12月23日出願)；「真空蒸着非重合体可撓性有機発光素子」(Vacuum Deposited, Non-Polymeric Flexible Organic Light Emitting Devices)、Serial No. 08/789, 319 (1997年1月23日出願)；「メサピクセル構造を有する表示器」(Displays Having Mesa Pixel Configuration)、Serial No. 08/794, 595 (1997年2月3日出願)；「積層有機発光素子」(Stacked Organic Light Emitting Devices)、Serial No. 08/792, 046 (199

7年2月3日出願) ; 「高コントラスト透明有機発光素子」(High Contrast Transparent Organic Light Emitting Devices)、Serial No. 08/792, 046 (1997年2月3日出願) ; 「高コントラスト透明有機発光素子表示器」(High Contrast Transparent Organic Light Emitting Device Display)、Serial No. 08/821, 380 (1997年3月20日出願) ; 「ホスト材料として5-ヒドロキシーキノキサリンの金属錯体を含む有機発光装置」(Organic Light Emitting Devices Containing A Metal Complex of 5-Hydroxy-Quinoxaline as A Host Material)、Serial No. 08/838, 099 (1997年4月15日出願) ; 「高輝度を有する発光装置」(Light Emitting Devices Having High Brightness)、Serial No. 08/844, 353 (1997年4月18日出願) ; 「有機半導体レーザー」(Organic Semiconductor Laser)、Serial No. 08/859, 468 (1997年5月19日出願) ; 「飽和天然色積層有機発光素子」(Saturated Full Color Stacked Organic Light Emitting Devices)、Serial No. 08/858, 994 (1997年5月20日出願) ; 「伝導性層のプラズマ処理」(Plasma Treatment of Conductive Layers)、PCT/US97/10252 (1997年6月12日出願) ; 「多色発光ダイオードのための新規な材料」(Novel Materials for Multicolor Light Emitting Diodes)、Serial No. 08/814, 976 (1997年3月11日出願) ; 「多色発光ダイオードのための新規な材料」(Novel Materials for Multicolor Light Emitting Diodes)、Serial No. 08/771, 815 (1996年12月23日出願) ; 「有機多色表示装置を製造するための薄膜パターン化」(Patterning of Thin Films for the Fabrication of Organic Multi-color Displays)、PCT/US97/10289 (1997年6月12日出願) ; 及び「二重ヘテロ構造赤外及び垂直空洞表面発光有機レーザー」(Double Heterostructure Infrared and Vertical Cavity Surface Emitting Organic Lasers)、(1997年7月18日出願) (代理人文書番号No. 10020/35)。各係属中の出願は、参考のため全体的にここに入れてある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

多段階系中における提案されたエネルギー移動機構。蛍光染料中の三重項が非放射性再結合した時、全ての励起子が、その染料の一重項状態へ移行するのが理想的である。フェルスター移動は実線によって表され、デクスター移動は点線で表されている。電子・ホール再結合は、ホスト材料中に一重項及び三重項励起子を生ずる。これらの励起子は、次に燐光増感剤へ移動する。一重項状態へのフェルスター移動、又は三重項状態へのデクスター移動により蛍光染料へ直接移動する確率は低い。この後者の機構は損失の原因になり、これはx印により図の中に示されている。燐光体中の一重項励起子は、次に項間交差 (ISC) を受け、三重項状態へ移行する。この状態からそれら三重項は蛍光染料の一重項状態と双極子・双極子結合を起こすか、又は別の損失機構としてそれらは三重項状態へデクスター移動を起こす。燐光体及び蛍光染料でも電子・ホール再結合が可能であることにも注意されたい。蛍光染料での三重項の直接の形成は更なる損失になる。挿入図は、この研究で製造されたエレクトロルミネセンス装置の構造である。多重ドープ層は、CBP : 10% Ir (ppy)₃ : 1% DCM2 の混合層にほぼ相当する。二つの変更したものも作られている。第二素子：中間段階が蛍光を発し、燐光を発するのではない場合を調べるために Ir (ppy)₃ を Alq₃ と交換した。第三素子：CBP と DCM2 との間の直接移動を調べるため、CBP : 1% DCM2 のルミネセンス層を有する装置を作った。

【図2】

三つの素子の DCM2 発光の外部量子効率。Ir (ppy)₃ の増感作用は、明らかに効率を改善する。全ての蛍光素子中に Alq₃ が存在しても、全く又は殆ど差はないことに注意すべきである。

【図3】

三つの装置のスペクトルで観察される CBP ($\lambda \sim 400 \text{ nm}$)、TPD ($\lambda \sim 420 \text{ nm}$)、Alq₃ ($\lambda \sim 490 \text{ nm}$)、Ir (ppy)₃ ($\lambda \sim 400 \text{ nm}$)、及び DCM2 ($\lambda \sim 590 \text{ nm}$) についての特性ピークが示されている。Ir (ppy)₃ 素子で光子の約 80% が DCM2 により発光した。全てのスペクトルは、 $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で記録された。

【図4】

CBP : 10% Ir (ppy)₃ : 1% DCM2 素子での DCM2 及び Ir (ppy)₃ 成分の過渡応答。DCM2 の過渡寿命は ~1 ns であり、従って Ir (ppy)₃ からのエネルギー移動の場合には、DCM2 の応答は Ir (ppy)₃ の過渡寿命によって支配されるであろう。初期の 100 ns の広い電気励起パルスの後、これが明らかに当て嵌まり、エネルギーが Ir (ppy)₃ の三重項状態から DCM2 の一重項状態へ移動することが実証されている。しかし、その励起パルス中、DCM2 への一重項移動が観察され、過渡応答にリップル (ripple) を与える結果になっている。これらリップルは、電流密度の変動及びパルスの降下端でのトラップの放電によるものである。DCM2 及び Ir (ppy)₃ 過渡応答は、最終的には僅かに発散する傾向を持つことに注意すべきである。これは、再結合し、ルミネセンスを生ずる DCM2 分子上にトラップされた少量の電荷によるものである。

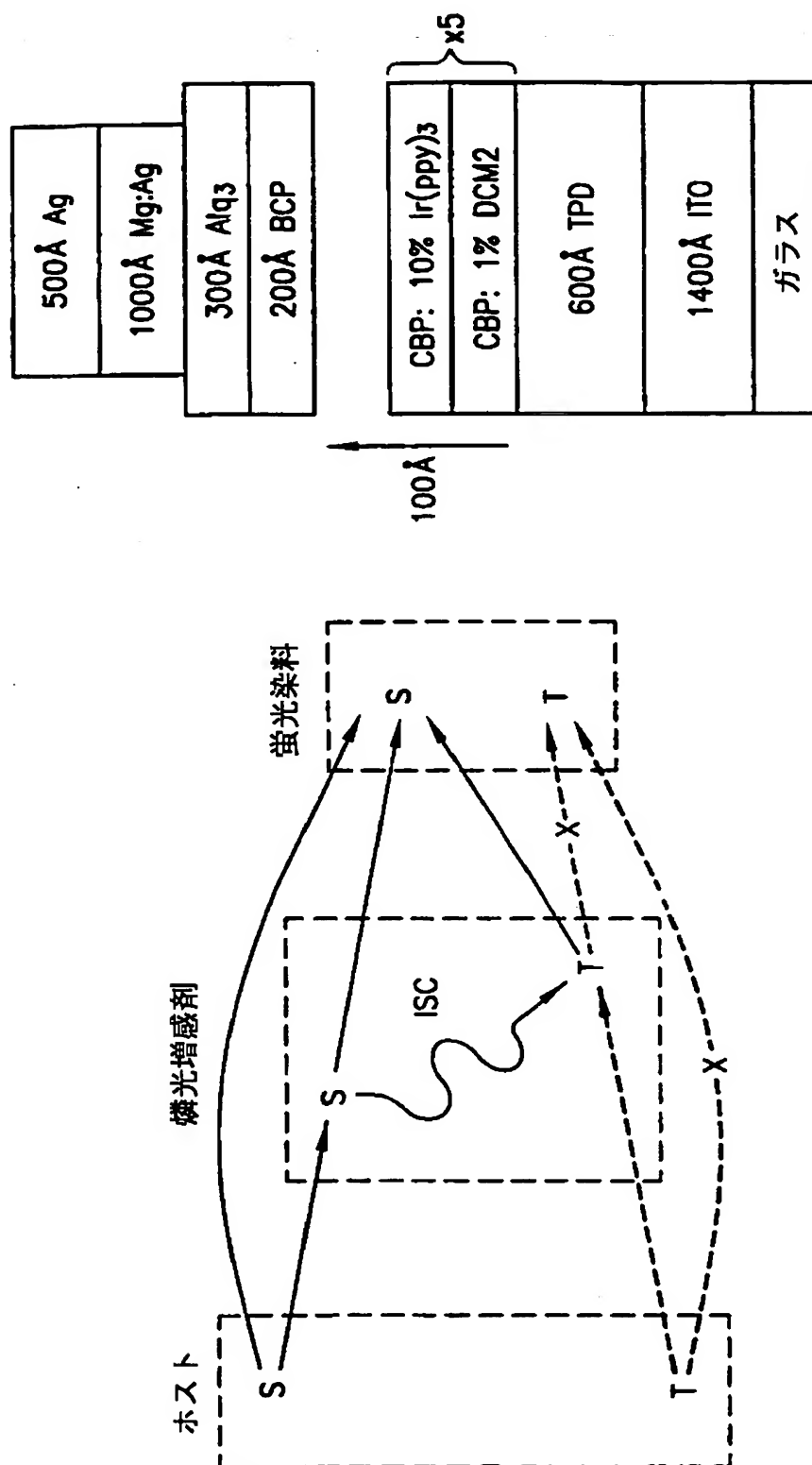
【図5】

ETL と HTL との間に ISC 剤の層を有する装置の模式図。

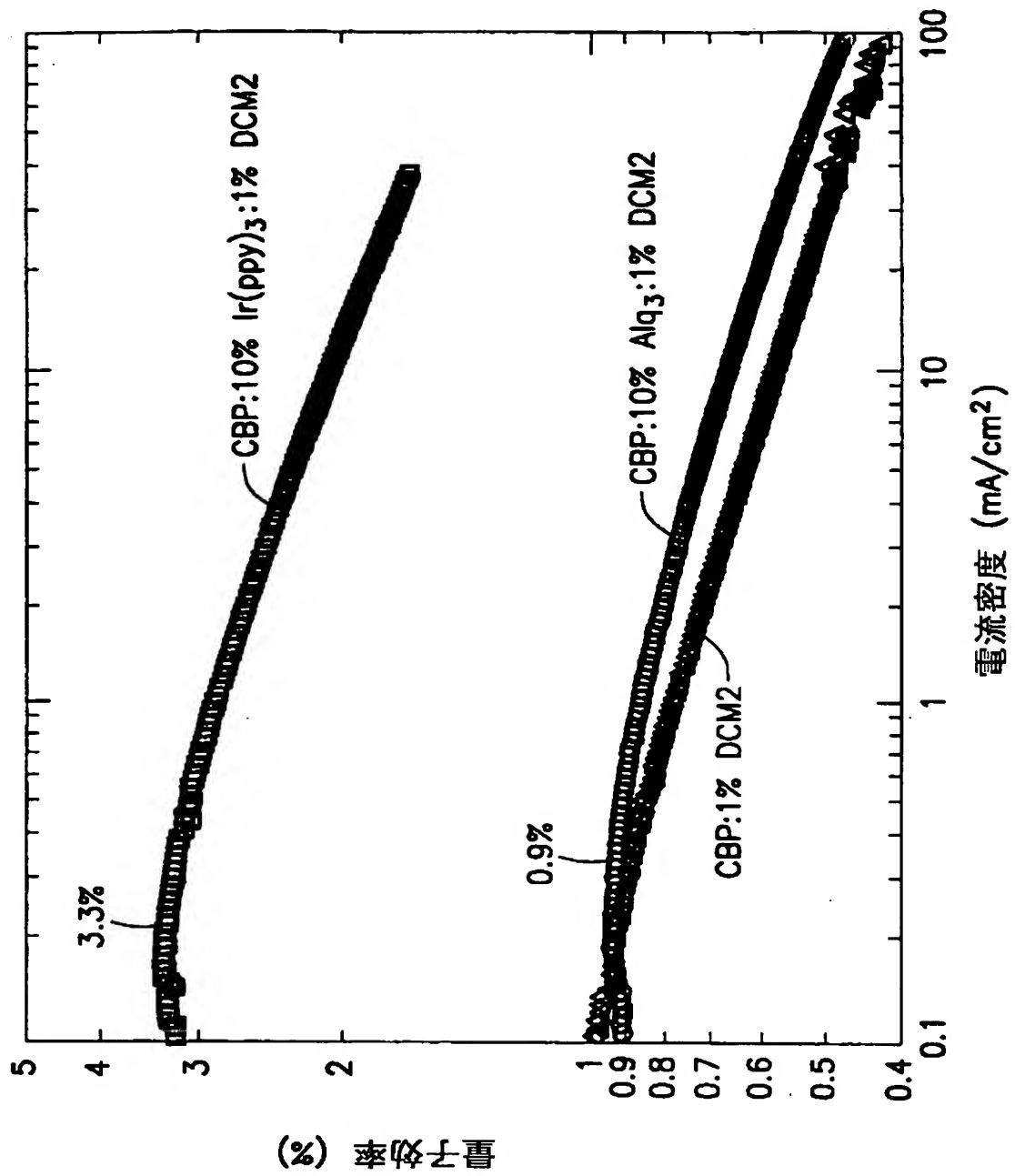
【図6】

例5 / 図5 に記載した装置の I V 特性。

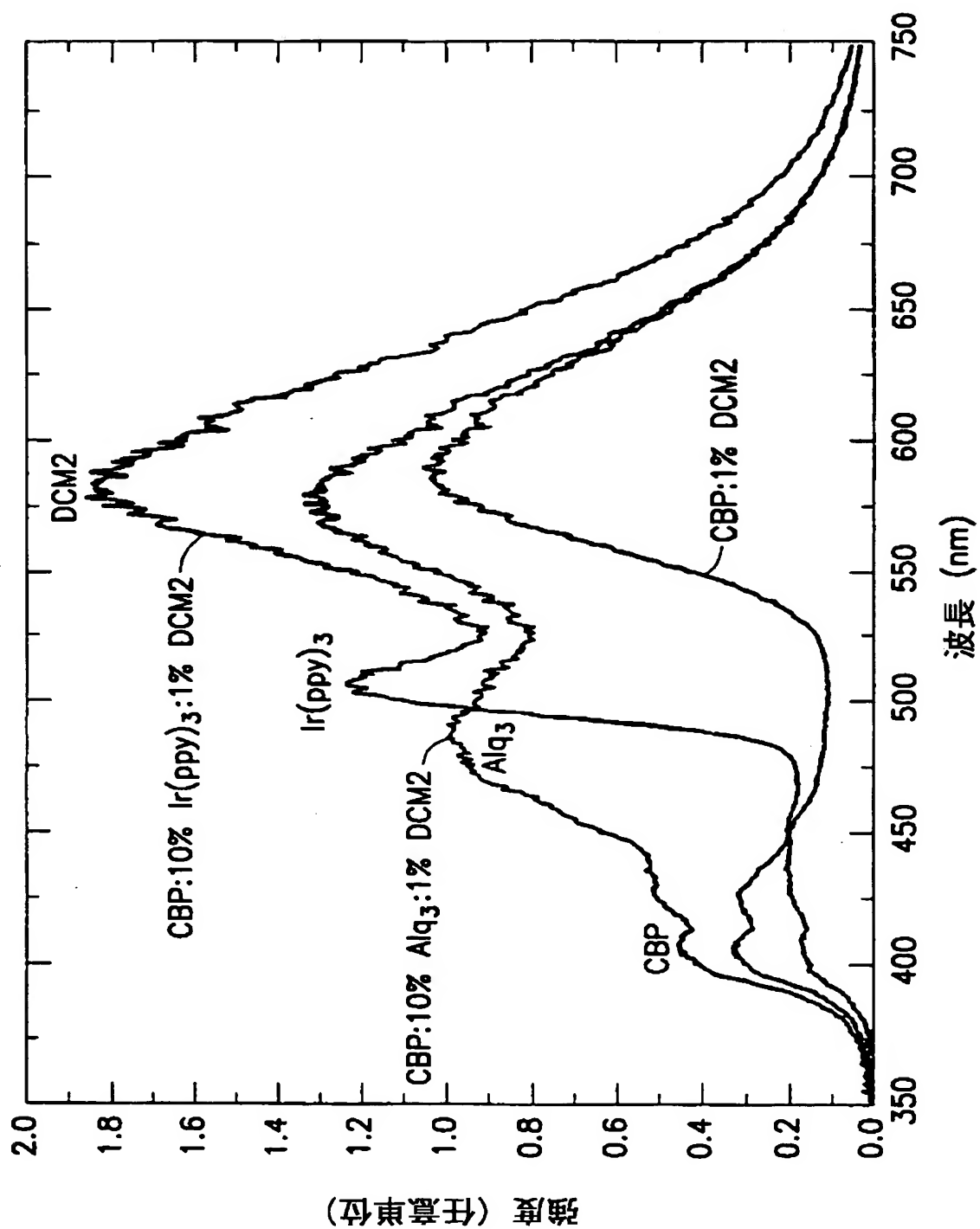
【図1】



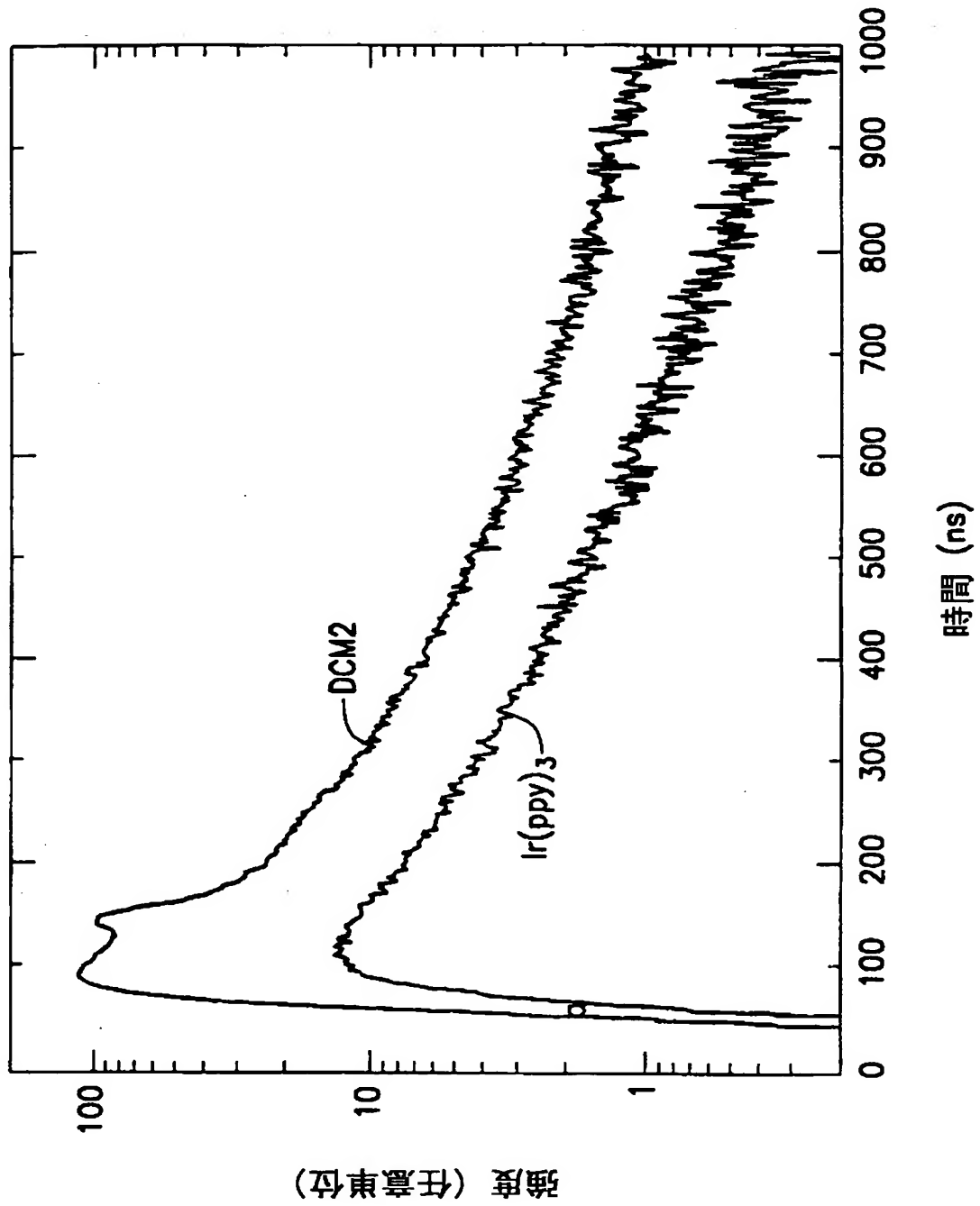
【図2】



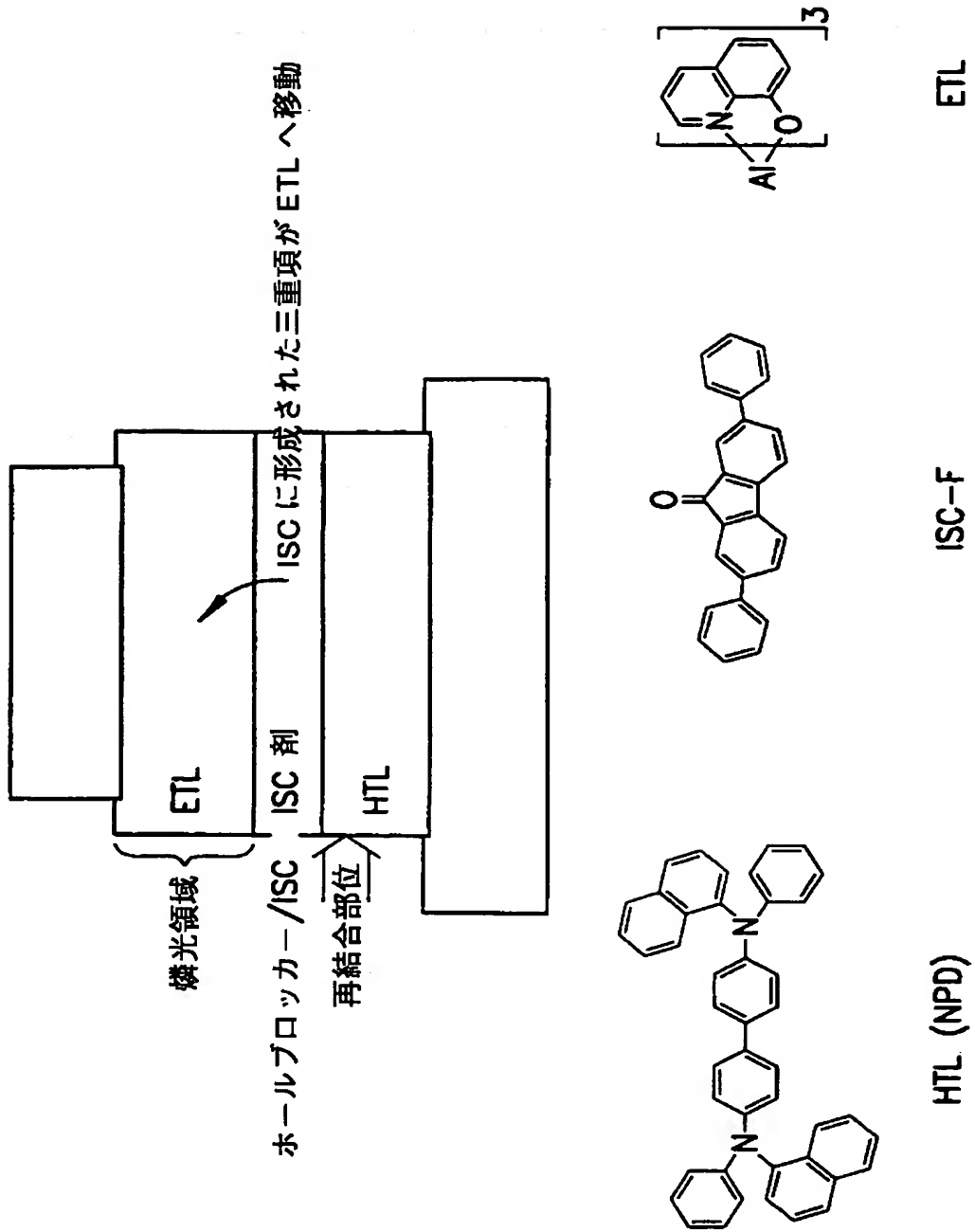
【図3】



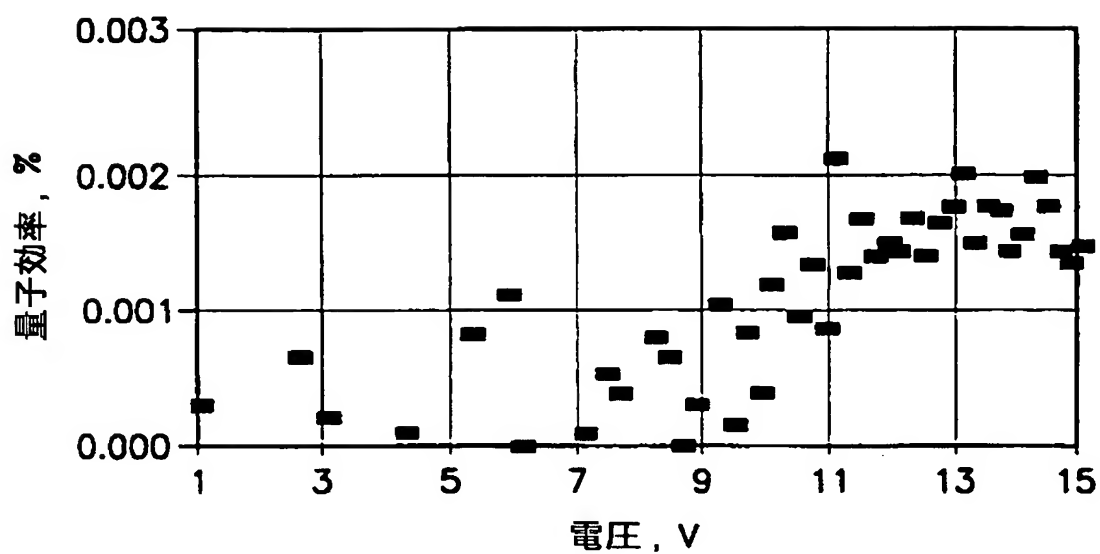
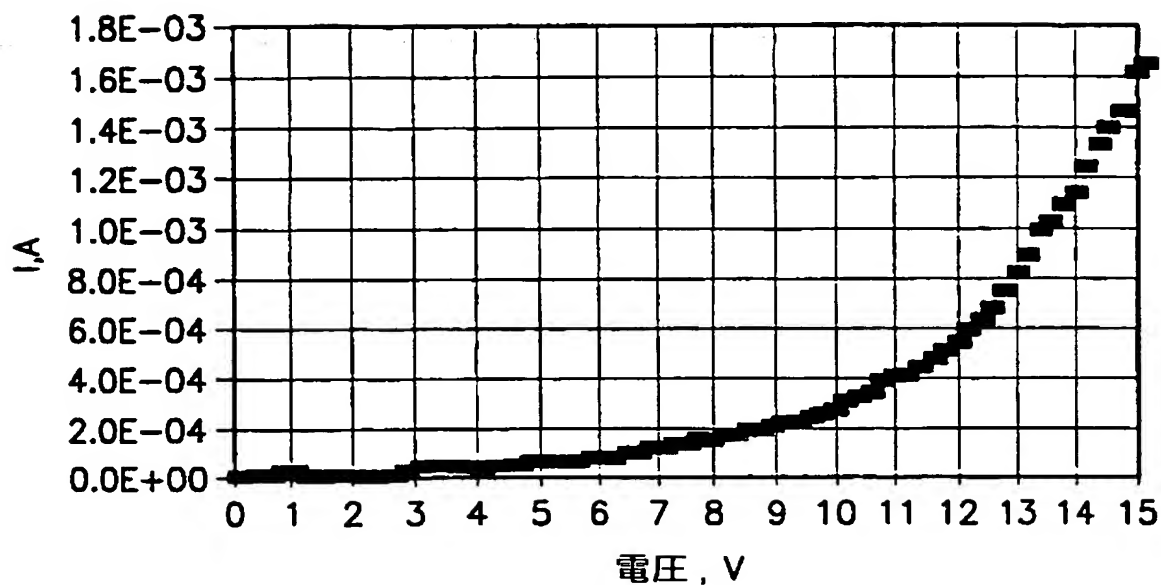
【図4】



【図5】



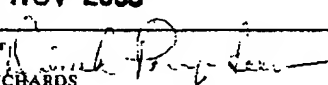
【図6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/19738

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : HO1L 35/24, 27/15, 33/00; HO1J 1/62 US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|---|--|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 257/40, 87, 89, 102, 013; 438/22, 29, 47, 99; 313/498, 502, 503, 504, 503 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) IEEE, EAST, Derwent, IBM Technical Disclosure Bulletins | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | Baldo et al., "Very High-Efficiency Green Organic Light-emitting Devices BASED on Electrophosphorescence," 75 APPLIED PHYSICS LETTERS, 4-6, (1999) | 1-5, 9, 12-16, 19 |
| Y | Tang et al., "Electroluminescence of Doped Organic Thin Films," 65 J. APPLIED PHYSICS, 3610-3616, (1989) | 1-5, 9, 12, 16, 19 |
| A | Shoustikov, et al., "Electroluminescence Color Tuning by Dye Doping in Organic Light-Emitting Diodes," IEEE JOURNAL OF SPECIAL TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 4, 3-14, (1998) | 1-19 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 01 OCTOBER 2000 | | Date of mailing of the international search report 27 NOV 2000 |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230 | | Authorized officer:  N. DREW RICHARDS Telephone No. (703) 306-5946 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/19738

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | O'Brien, et al., "Improved Energy Transfer in electrophosphorescent Devices," APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 74, Number 3, 442-444, (January 1999) | 1-19 |
| A | Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," NATURE, vol. 395, 151-154, (Sep. 1998) | 1-19 |
| A | US 5,811,834 A (Tamano et al.) 22 September 1998 (22.09.1998) | 1-19 |
| A,P | US 6,013,429 A (Franke et al.) 11 January 2000 (11.01.2000) | 1-19 |
| A,P | US 6,091,382 A (Shioya et al.) 18 July 2000 (18.07.2000) | 1-19 |
| A,P | US 5,989,738 A (Haase et al.) 23 November 1999 (23.11.1999) | 1-19 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/19738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

257/40, 87, 89, 102, 013; 438/22, 29, 47, 99; 313/498, 502, 503, 504, 503

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 トンプソン、マーク、イー
アメリカ合衆国 カリフォルニア、アナハイム、ベッパークリーク ウェイ 4447

(72)発明者 バルド、マルク、エイ
アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリンストン、マギー ファカルティ ロード 7ブイ

Fターム(参考) 3K007 AB03 DB03